

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-255359

(43)公開日 平成 5 年(1993)10月 5 日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 7 F 7/21

識別記号

庁内整理番号

8018-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-337044

(22)出願日 平成 4 年(1992)12月17日

(31)優先権主張番号 8 1 3 7 2 1

(32)優先日 1991年12月27日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 590001418

ダウ・コーニング・コーポレーション

DOW CORNING CORPORATION

アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド
(番地なし)

(72)発明者 ローレン ディーン ダーフィー

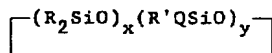
アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン
ド, スコット ストリート 1408

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外 4 名)

(54)【発明の名称】 シロキシ官能シクロポリシロキサン

(57)【要約】 (修正有)

【構成】次に示す一般式を有するシクロポリシロキサン



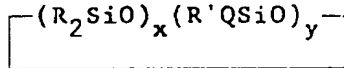
(Qは構造式 $(R, SiO)_2 SiR-A-$ 及び $GR_2 SiOSiR_2 -A'-$ から成る群から選ばれた 1 価のシロキサン部分であって、ここでの A、A' は 2 価の炭化水素基、各 R' 基及び G 基はアルキル基、フェニル基、アリールアルキル基及びハロゲン化アルキル基から成る群から選ばれ、R はアルキル基、フェニル基、アリールアルキル基、ハロゲン化アルキル基及び水素から成る群から選ばれ、x 及び y は (x+y) が 4 から 6 の整数を満足するいずれかの整数であり、そして y は少なくとも 1 である。)

【効果】これらの化合物は、基材に望ましいなめらかで柔らかい又はサテンの様な感じを与えることのできる皮膚手入れ製品及び毛髪手入れ製品に使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次を示す一般式を有するシクロポリシロキサン

【化1】



ここでQは構造式 $(\text{R}_2\text{SiO})_x(\text{R}'\text{QSiO})_y$ 、 $\text{SiR}-\text{A}-$ 及び G 、 $\text{R}_2\text{SiOSiR}_2-\text{A}'-$ から成る群から選ばれた1価のシロキサン部分であって、ここでのAは4から14個の炭素原子を有する2価の炭化水素基、A'は2から18個の炭素原子を有する2価の炭化水素基、各R'基及びG基は1から30個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基、アリールアルキル基及び3から6個の炭素原子を有するハロゲン化アルキル基から成る群から選ばれ、Rは1から30個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基、アリールアルキル基、3から6個の炭素原子を有するハロゲン化アルキル基及び水素から成る群から選ばれ、x及びyは(x+y)が4から6の値を有する整数を満足するいずれかの整数であり、そしてyは少なくとも1である。

【請求項2】 皮膚手入配合物の添加剤として請求項1記載のシクロポリシロキサンの使用。

【請求項3】 毛髪手入配合物の添加剤として請求項1記載のシクロポリシロキサンの使用。

【請求項4】 圧媒液の成分として請求項1記載のシクロポリシロキサンの使用。

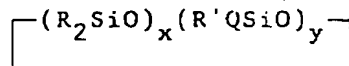
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はシクロシロキサン、そして特に炭化水素連結基を通して結合したシロキシ部分の珪素原子を4から6個含むシクロシロキサンに関する。

【0002】

【従来の技術】 今日、工業的にそして消費者によって購入できる多くの配合製品は、線状又はシクロ有機シロキサンを主要成分として又は添加剤として含めることにより、このようなシリコン成分を含まないことによる製品と比較して、特に有利になるようにしている。発汗防止剤、皮膚手入調合物、化粧品、毛髪手入調合物、圧媒液、防水剤、潤滑剤、塗料添加剤、及び成形剥離剤に関し、これらはそれぞれ別個の技術分野であるが、改質により有利なものとなる。例えば、上記の適用において、ジアルキルシクロシロキサンの使用は良く知られており、特にアルキルメチルシクロポリシロキサンは最も普



ここでQは構造式 $(\text{R}_2\text{SiO})_x(\text{R}'\text{QSiO})_y$ 、 $\text{SiR}-\text{A}-$ 及び G 、 $\text{R}_2\text{SiOSiR}_2-\text{A}'-$ から成る群から選ばれた1価のシロキサン部分であって、ここでのAは4から14個の炭素原子を有する2価の直鎖又は分枝した炭化水素

* 通のものである。

【0003】 後者のシクロシロキサンのアルキル基が短かいと（例えば、約12個の炭素原子より少ない）、この化合物は常温において低粘度の液体となり、一方アルキル基が12個以上の炭素原子を有すると、固体であって、全部がワックス状である。或る場合には、ワックス状配合物よりはむしろ液状で取り扱い易い状態を同時に維持しながら、シクロポリシロキサン構造の珪素原子に比較的長いアルキル鎖を有するのが望ましい（例えば、潤滑性又は有機物への相溶性の改善の寄与のため）。

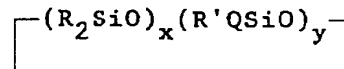
【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は上記の必要性を満足するシロキシ官能シクロポリシロキサン類を新たに見出した。これらのシクロシロキサンは、相応する長さの炭化水素置換基を有する公知の有機官能シクロポリシロキサンと比較して、かなり低い融点を示す。従って、本発明の化合物は、前に述べた種々の製品の調合、開発及び計画について、当業者に融通性のある種々の方策を提供することになる。

20 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、次を示す一般式を有するシクロシロキサンに関する。

【化2】



ここでQは構造式 $(\text{R}_2\text{SiO})_x(\text{R}'\text{QSiO})_y$ 、 $\text{SiR}-\text{A}-$ 及び G 、 $\text{R}_2\text{SiOSiR}_2-\text{A}'-$ から成る群から選ばれた1価のシロキサン部分であって、ここでのAは4から14個の炭素原子を有する2価の炭化水素基、A'は2から18個の炭素原子を有する2価の炭化水素基、各R'基及びG基は1から30個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基、アリールアルキル基及び3から6個の炭素原子を有するハロゲン化アルキル基から成る群から選ばれ、Rは1から30個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基、アリールアルキル基、3から6個の炭素原子を有するハロゲン化アルキル基及び水素から成る群から選ばれ、x及びyは(x+y)が4から6の値を有する整数を満足するいずれかの整数であり、そしてyは少なくとも1である。

30 【0006】 本発明のシクロシロキサンは次を示す構造式(1)を有する。

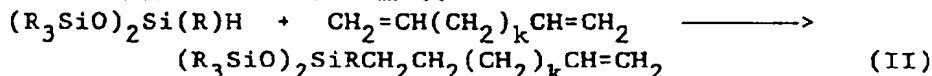
【化3】

(I)

基、A'は2から18個の炭素原子を有する2価の直鎖又は分枝した炭化水素基である。この場合、各R'基及びG基は1から30個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基、スチリル又はアルファーマチルスチリル基

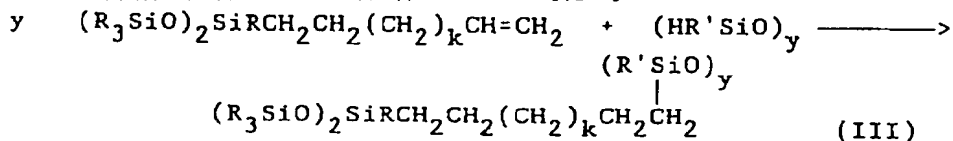
の如きアリールアルキル基及び3から6個の炭素原子を有するトリフルオロプロピル基の如きハロゲン化アルキル基から成る群から選ばれる。好ましいR'は1から3個の炭素原子を有するアルキル基であり、特にメチル基が最も好ましい。式(I)のRは1から30個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基、アリールアルキル基、及び3から6個の炭素原子を有するハロゲン化アルキル基から成る群から選ばれ、また水素であっても良い。好ましいRは1から3個の炭素原子を有するアルキル基であり、特にメチル基が最も好ましい。本発明のシロキサンは、式(I)におけるx及びyが(x+y)の積が4から6の値を有する整数で更にyが少なくとも1であるような整数であるように、4、5又は6個の珪素原子を有する。シクロ共重体及びシクロ単独重合体(例えば、x=0)の両者がここでは想定される。好ましくは、xが0でそしてyが4である。

【0007】上に述べた連結基Aは、好ましくは式-(CH₂)_n-を有する直鎖炭化水素基であって、ここでnは6から14である。同様に、連結基A'は好ましくは式-(CH₂)_m-を有する直鎖炭化水素基であって、ここでのmは2である(例えば、ジメチレン基である)。上に述べた基Gは、好ましくは5から20個の炭素



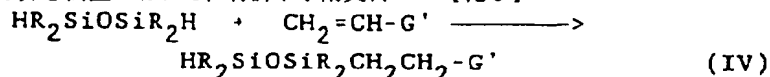
ここで基Aについて上で述べた定義に相応するように、kは0から10の値の整数である。

【0010】上記の中間体は過剰のジエンを取り除いて※



ここでR、R'、k及びyはすでに述べた通りである。

【0011】式(II)及び(III)はシクロ単独重合体化合物(例えば、x=0)の製法を示しているが、更に環の中に(R₂SiO)単位を含む混合オルガノ水素シクロポリシロキサンを使用すれば、同様に上記の中間体と反応して本発明の一般式で示した構造物が得られることは、当業者において当然に認識されることである。上記のハイドロシリル化(hydrosilylation)反応は、当該分野において良く知られており、代表的には50℃から180℃の如き高温において、特許や学術文★

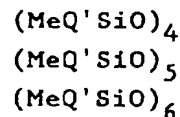


【0013】上記の中間体は過剰のジヒドロシロキサンを取り除いて精製し、そして式(V)に示されるように有機アルケニルシクロポリシロキサンと反応させる。式(IV)において、基Gは-CH₂CH₂-G'とされ、

* 炭素原子を有する直鎖アルキル基である。

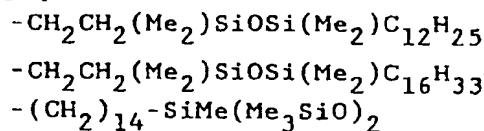
【0008】本発明のシクロシロキサンの例は、次に示す式によって表わされる化合物が含まれる。

【化4】



ここで、Meはメチル基であって以後このように示す、そしてQ'は次に示す構造式のいずれか1つである。

【化5】



【0009】Qが基(R₂SiO)₂SiR-A-であるシクロシロキサンを製造する好ましい方法は、次に示す式(II)に従ってSiH-官能シロキサンを過剰の例えば直鎖ジエンと反応させて、末端基が不飽和の中間体をまず形成する工程を有する。

【化6】

※精製し、そして次に示す式(III)に従って、オルガノ水素シクロポリシロキサンと反応させる。

【化7】

★ 献に記載されている炭素上のプラチナ、クロロ白金酸又はプラチナ/シロキサン錯体の如きプラチナ触媒を用いて行われる。

【0012】同様にして、Qが基GR₂SiOSiR₂-A'-であるシクロシロキサンを製造する好ましい方法は、次に示す式(IV)に従って、過剰のアルファオメガSiH-官能シロキサンを例えば末端不飽和のアルケンとを反応させて、末端SiH基を有するシロキサン中間体をまず形成する工程を有する。

【化8】

そしてこの反応は基Gがアルキル鎖である場合を説明している。本発明において基Gが他のものから選定された場合(例えば、フェニル基)、式(IV)によって表わされる反応は除かれ、そして式(V)に示されるように適

【0014】

【化9】

※【実施例】次に実施例を示して本発明の組成物を更に説明するが、しかしこれは本願特許請求の範囲に示された発明を限定するためのものではない。特に記述をしない限り、各実施例に示される部及びパーセントはすべて重量に基づくものであり、そして測定はすべて25℃において行った。

例 1

温度計、冷却器、攪拌機及び滴下漏斗を有する三口フラスコに、66.7グラム(0.50モル)のテトラメチルジシロキサンを、そして事前に4時間150℃で乾燥した1グラムの0.5%含有炭素上のプラチナ触媒(メッシュサイズ=8)をそれぞれ加えた。この内容物を加熱して還流し、そして1-ドデセンを滴下し始めると、温度が多少増加した。ハイドロシリル化(hydrosilylation)反応が終了した後、これを発熱反応の終了及びガスクロマトグラフィーの分析で確認してから、過剰のジシロキサンを減圧蒸留によって取り除いた。得られた生成物は実質的に確認してある次の式から成るものであった。

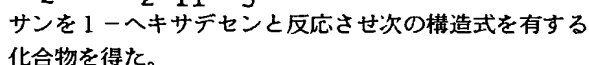
$\text{HMe}_2\text{SiOSiMe}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$
 ここでMeはメチル基であって、以後このように表示する。

30 る。

【0020】11. 1グラム(0.032モル)のメチルビニルシクロテトラシロキサン、3.5グラムのヘキサン及び1グラムの前に述べたプラチナ-カーボン触媒をフラスコに加え、そしてこの混合物を還流点まで加熱し、ここで先に得られた42.8グラム(0.14モル)の化合物を滴下した。温度は約95℃から約130℃に上昇した。反応終了後、減圧蒸留によってヘキサン溶媒を取り除くと、透明な、多少琥珀色の液体が得られ、このものは質量分析(field desorption massspectrometry)により次に示す構造式を有し、そして0.91g/mlの密度、94cSの粘度及び1.4497の屈折率を有していた。

40

※ 【化10】



【化 1 1】

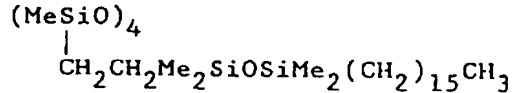
$$\text{HMe}_2\text{SiOSiMe}_2(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$$

50

7

上記の化合物を例1に記載したと同様にしてメチルビニルシクロテトラシロキサンと反応させ、次に示す式を有する化合物を得た。

【化12】

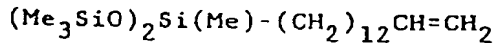


この生成物は0.89g/mlの密度及び87cSの粘度を有していた。

【0022】例3

温度計、冷却器、攪拌機及び滴下漏斗を有する三口フラスコに、46.6グラム(0.24モル)の1,13-テトラデカジエン、5グラムのヘキサン及び1グラムのプラチナ-カーボン触媒を加えた。この内容物を約100℃に加熱し、そして26.7グラム(0.12モル)の式 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Me})-\text{SiMeH}$ のトリシロキサンを滴下して加え、この間温度は約120℃に上昇した。反応が終了した後、未反応オレフィンを減圧蒸留によって取り除くと、次に示す式を有する生成物が得られた。

【化13】

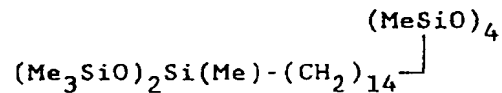


【0023】上記の化合物(35グラム、0.084モル)を、5グラムのヘキサン及び1グラムのプラチナ-*

8

*カーボン触媒と共に、温度計、攪拌機、冷却器及び滴下漏斗を有するフラスコに加えた。内容物を約95℃に加熱し、そして5.1グラム(0.021モル)のメチル水素シクロテトラシロキサンを滴下して加えた。温度は約115℃の最高値になったが、反応が終了するに従って約105℃に減少し、この点において透明な無色の生成物を別の容器に移して触媒を分離し、そして減圧蒸留によってヘキサンを取り除いた。この生成物は実質的に次に示す構造式から成り、そして0.90g/mlの密度、105cSの粘度及び1.4502の屈折率を有していた。

【化14】



この化合物はまた-50℃に冷却してもワックス状にならず、そして-10℃においてもまた全く液体であった。

【0024】比較を目的として、上に述べたシクロシロキサンを公知のシクロシロキサンと比べ物理的な外観を表1に示す。ここで、いずれの場合も化合物は $(\text{QMeSiO})_n$ の構造を有している。

【表1】

表 1		物理 的 形 状	
基	Q	γ	
本 発 明 の 例 :			
-CH ₂ CH ₂ (Me ₂)SiOSi(Me ₂)C ₁₂ H ₂₅		4	液体 ; 粘度 = 94 cS @ 25°C.
-CH ₂ CH ₂ (Me ₂)SiOSi(Me ₂)C ₁₆ H ₃₃		4	液体 ; 粘度 = 87 cS @ 25°C.
-(CH ₂) ₁₄ -SiMe(Me ₃ SiO) ₂		4	液体 ; 粘度 = 105 cS @ 25°C.
比 較 例 :			
-(CH ₂) ₅ -CH ₃		4	液体 ; 粘度 = 14 cS @ 25°C.
-(CH ₂) ₇ -CH ₃		4	液体 ; 粘度 = 21 cS @ 25°C.
-(CH ₂) ₁₁ -CH ₃		4	28°Cでワックス状
-(CH ₂) ₁₃ -CH ₃		4	25°Cでワックス状
-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃		4	38°Cでワックス状
-(CH ₂) ₁₉ -CH ₃		5	55°Cでワックス状
-(CH ₂) _x -CH ₃ (x= 23 to 27)		5	56°Cでワックス状

表1から明らかなように、上記のシクロポリシロキサンの珪素原子に長鎖のアルキル基(例えば、約12個以上の炭素原子を有するもの)が結合した場合、本発明の化

合物は比較のために示した公知のシクロポリシロキサンよりも有益な低融点及び流動性を示している。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成11年(1999)11月24日

【公開番号】特開平5-255359

【公開日】平成5年(1993)10月5日

【年通号数】公開特許公報5-2554

【出願番号】特願平4-337044

【国際特許分類第6版】

C07F 7/21

【F1】

C07F 7/21

【手続補正書】

【提出日】平成11年2月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

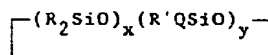
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次を示す一般式を有するシクロポリシロキサン。

【化1】



ここでQは構造式 $(R_2SiO)_x (R'QSIO)_y$ 、 $SiR-A-$ 及び G
 $R_2SiOSiR_2-A'-$ から成る群から選ばれた1
 価のシロキサン部分であって、ここでのAは4から14
 個の炭素原子を有する2価の炭化水素基、A'は2から

18個の炭素原子を有する2価の炭化水素基、各R'基
 及びG基は1から30個の炭素原子を有するアルキル
 基、フェニル基、アリールアルキル基及び3から6個の
 炭素原子を有するハロゲン化アルキル基から成る群から
 選ばれ、Rは1から30個の炭素原子を有するアルキル
 基、フェニル基、アリールアルキル基、3から6個の炭
 素原子を有するハロゲン化アルキル基及び水素から成る
 群から選ばれ、x及びyは(x+y)が4から6の値を
 有する整数を満足するいずれかの整数であり、そしてy
 は少なくとも1である。

【請求項2】 皮膚手入配合物の添加剤として請求項1
 記載のシクロポリシロキサンを使用する方法。

【請求項3】 毛髪手入配合物の添加剤として請求項1
 記載のシクロポリシロキサンを使用する方法。

【請求項4】 圧媒液の成分として請求項1記載のシク
 ロポリシロキサンを使用する方法。